

SINTESIS SENYAWA 2,2,4-TRIMETIL-2,3-DIHIDRO-1H-1,5-BENZODIAZEPIN DENGAN KATALIS ZEOLIT ALAM



Disusun Oleh :

MEYTA DYAH PRAMESWARI

M0313044

SKRIPSI

**Diajukan untuk memenuhi sebagian persyaratan mendapatkan gelar
Sarjana Sains dalam bidang ilmu kimia**

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS SEBELAS MARET

SURAKARTA

November, 2017

HALAMAN PENGESAHAN

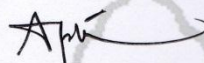
Skripsi
SINTESIS SENYAWA 2,2,4-TRIMETIL-2,3-DIHIDRO-1H-1,5-BENZODIAZEPIN DENGAN KATALIS ZEOLIT ALAM

MEYTA DYAH PRAMESWARI

M0313044

Skripsi ini dibimbing oleh

Pembimbing



Dr. rer. nat. Maulidan Firdaus, M.Sc.

NIP 197902052005011001

Dipertahankan di depan Tim Penguji Skripsi pada :

Hari : Rabu

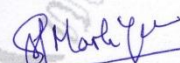
Tanggal : 18 Oktober 2017

Anggota Tim Penguji :

1. Dr. Soerya Dewi Marliyana, M.Si

NIP 196903131997022001

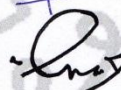
1.



2. Dr. Khoirina Dwi Nugrahanintyas, M.Si


NIP 197404192000032001

2.



Disahkan oleh

Kepala Program Studi Kimia FMIPA UNS
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Sebelas Maret Surakarta



Dr. Triana Kusumaningsih, S.Si, M.Si.

NIP 197301241999032001

PERNYATAAN

Dengan ini saya menyatakan bahwa skripsi saya yang berjudul **“SINTESIS SENYAWA 2,2,4-TRIMETIL-2,3-DIHIDRO-1H-1,5-BENZODIAZEPIN DENGAN KATALIS ZEOLIT ALAM”** belum pernah diajukan untuk memperoleh gelar kesarjanaan di suatu perguruan tinggi, dan sepanjang pengetahuan saya juga belum pernah ditulis atau dipublikasikan oleh orang lain, kecuali yang secara tertulis diacu dalam naskah ini disebutkan dalam daftar pustaka.

Surakarta, 16-November-2017

MEYTA DYAH PRAMESWARI

SINTESIS SENYAWA 2,2,4-TRIMETIL-2,3-DIHIIDRO-1H-1,5-BENZODIAZEPIN DENGAN KATALIS ZEOLIT ALAM

MEYTA DYAH PRAMESWARI

Program Studi Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Sebelas Maret

ABSTRAK

Sintesis senyawa 2,2,4-trimetil-2,3-dihidro-1H-1,5-benzodiazepin dengan katalis zeolit alam *pre-treatment* terhadap HCl dan NH_4Cl ($\text{NH}_4\text{-ZA}$) telah dilakukan. Penelitian ini terdiri dari tiga tahap. Tahap pertama merupakan perlakuan zeolit alam melalui proses pemanasan zeolit di dalam larutan asam klorida pada suhu 50 °C selama 1 jam dan perendaman zeolit dalam larutan amonium klorida selama 5 hari. Tahap kedua merupakan sintesis senyawa 2,2,4-trimetil-2,3-dihidro-1H-1,5-benzodiazepin melalui reaksi kondensasi tanpa pelarut antara 1,2-fenilendiamin dan aseton menggunakan katalis $\text{NH}_4\text{-ZA}$ pada suhu 50 °C selama 2 jam dengan variasi berat katalis 14,70; 29,41; 44,11 dan 58,82% (b/b). Tahap ketiga adalah uji pemakaian ulang katalis $\text{NH}_4\text{-ZA}$ dalam sintesis 2,2,4-trimetil-2,3-dihidro-1H-1,5-benzodiazepin untuk beberapa kali.

Karakterisasi $\text{NH}_4\text{-ZA}$ sebagai katalis meliputi analisis gugus fungsi (FTIR), jenis mineral zeolit (XRD) dan analisis kandungan logam serta rasio Si/Al (XRF). Material $\text{NH}_4\text{-ZA}$ diaplikasikan sebagai katalis dalam sintesis senyawa 2,2,4-trimetil-2,3-dihidro-1H-1,5-benzodiazepin dengan variasi rasio berat katalis. Rasio berat katalis optimum terjadi pada berat katalis 29,44% (b/b). Produk tersebut dianalisis oleh KLT, FTIR dan ^1H NMR dengan rendemen 73% . Uji pemakaian ulang katalis $\text{NH}_4\text{-ZA}$ dalam sintesis 2,2,4-trimetil-2,3-dihidro-1H-1,5-benzodiazepin menunjukkan $\text{NH}_4\text{-ZA}$ mampu digunakan sebanyak empat kali dengan pengurangan rendemen sebesar 73, 60, 49 dan 21%.

Kata kunci : 1,5-benzodiazepin, pemakaian ulang katalis, reaksi tanpa pelarut, zeolit alam.

SYNTHESIS OF 2,2,4-TRIMETHYL-2,3-DIHYDRO-1H-1,5-BENZODIAZEPINE WITH NATURAL ZEOLITE CATALYST

MEYTA DYAH PRAMESWARI

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Sebelas
Maret University

ABSTRACT

Synthesis of 2,2,4-trimethyl-2,3-dihydro-1H-1,5-benzodiazepine with natural zeolite with pre-treatment in HCl and NH_4Cl ($\text{NH}_4\text{-ZA}$) catalyst has been done. The research consisted of three steps. The first step was natural zeolite activation by mixing natural zeolite in hydrochloric acid solution at 50 °C for 1 hours & soaking natural zeolite in ammonium chloride solution for 5 days. The second step was the synthesis of 2,2,4-trimethyl-2,3-dihydro-1H-1,5-benzodiazepine by condensation between 1,2-phenylenediamine and acetone using the $\text{NH}_4\text{-ZA}$ catalyst at 50 °C for 2 hours with weight ratio variation of catalyst i.e. 14,70; 29,41; 44,11 and 58,82% (w/w). The third step was to study reusability catalyst for synthesis of 2,2,4-trimethyl-2,3-dihydro-1H-1,5-benzodiazepine repeatedly.

Characterization of $\text{NH}_4\text{-ZA}$ as the catalyst for synthesis of 2,2,4-trimethyl-2,3-dihydro-1H-1,5-benzodiazepine has been done by the FTIR to identify the functional group, XRD to identify the type of zeolite mineral in sample and XRF to identify the percentage of mineral in $\text{NH}_4\text{-ZA}$ also calculate the ratio of Si/Al. The $\text{NH}_4\text{-ZA}$ was applied as a catalyst in the synthesis of 2,2,4-trimethyl-2,3-dihydro-1H-1,5-benzodiazepine compounds with variations in weight ratio of the catalyst. The optimum of catalyst weight ratio was the 29.44% (w/w). The product was analyzed by TLC, FTIR and ^1H NMR with 73% yield. The reusability test showed that the catalyst can be reused in synthesis of 2,2,4-trimethyl-2,3-dihydro-1H-1,5-benzodiazepine for four times with yield reduction sequentially of 73, 60, 49 and 21%.

Keywords: 1,5-benzodiazepine, catalyst reusability, natural zeolite, solvent-free

MOTTO

“Barang siapa bertakwa kepada Allah maka Dia akan menjadikan jalan keluar baginya, dan memberinya rizki dari jalan yang tidak ia sangka, dan barang siapa yang bertawakkal kepada Allah maka cukuplah Allah baginya.”

(Q.S. Ath-Thalaq: 2)

“Wahai orang-orang yang beriman mintalah pertolongan melalui sabar dan shalat, sesungguhnya Allah bersama orang-orang yang sabar.”

(Q.S. Al-Baqarah: 155)

“Jangan malas! Ingat anak-anakmu kelak berhak lahir dari rahim seorang ibu yang cerdas.”

(Aldilla Dharma)

“Apapun yang terjadi, jangan menyerah, kalau menyerah habislah sudah.”

(Top Ittipat)

“Bukan tentang dari mana kamu berasal, tapi ke mana kamu melangkah. Not just be yourself but let be the best of yourself.”

(Penulis)

PERSEMBAHAN

Karya ini ku persembahkan kepada :

Allah SWT, sutradara terbaik dan sumber kekuatanku

Nabi Muhammad SAW, ksatria pembelaku di yaumul akhir

Ibu, Nenek dan Ayah, pemberi do'a, nasihat dan motivasi terindah

Alifia Harista dan Valista Tianasari, sahabatku tersayang

Teman-teman kimia 2013, yang tumbuh baik bersama sejak osmaru

Terima kasih atas segalanya

KATA PENGANTAR

Puji syukur kepada Allah SWT atas segala limpahan nikmat dan karuniaNya, sehingga penulis dapat menyelesaikan penulisan skripsi. Sholawat dan salam senantiasa penulis haturkan kepada Rasulullah SAW sebagai pembimbing seluruh umat manusia.

Skripsi ini tidak akan selesai tanpa adanya bantuan dari banyak pihak, karena itu penulis menyampaikan terima kasih kepada :

1. Dr. Triana Kusumaningsih, M.Si selaku Kepala Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Sebelas Maret.
2. Dr. rer. nat. Maulidan Firdaus, S.Si, M.Sc, selaku pembimbing yang telah memberikan arahan dan nasehat, motivasi, semangat dalam perjalanan mencari ilmu untuk menyelesaikan skripsi ini.
3. Dr. rer. nat. Fajar Rakhman Wibowo, M.Si, selaku pembimbing akademik yang selama ini selalu memberikan arahan dan motivasi.
4. Segenap Dosen dan staf yang bertugas di FMIPA UNS, terima kasih atas bantuannya selama ini.
5. Seluruh teman-teman di UNS, terima kasih atas bantuan, ilmu, canda, motivasi dan semangatnya.

Semoga Allah membalas segala jeri payah dan kebaikan yang telah diberikan dengan amalan terbaik. Aamiin.

Penulis menyadari bahwa banyak kekurangan dalam penulisan skripsi ini. Oleh karena itu, penulis mengharapkan kritik dan saran untuk menyempurnakannya. Namun demikian penulis berharap semoga karya kecil ini bermanfaat bagi pembaca.

Surakarta, November 2017

Meyta Dyah Prameswari

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
HALAMAN PERNYATAAN	iii
HALAMAN ABSTRAK	iv
HALAMAN ABSTRACT	v
HALAMAN MOTTO	vi

HALAMAN PERSEMBAHAN	vii
KATA PENGANTAR	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
DAFTAR SINGKATAN	xv
BAB I PENDAHULUAN	1
A. Latar Belakang Masalah.....	1
B. Perumusan Masalah.....	4
1. Identifikasi Masalah	4
2. Batasan Masalah.....	6
3. Rumusan Masalah	7
C. Tujuan dan Manfaat Penelitian.....	7
1. Tujuan Penelitian	7
2. Manfaat Penelitian	8
BAB II LANDASAN TEORI	9
A. Tinjauan Pustaka	9
1. Benzodiazepin.....	9
2. Senyawa 1,2-fenilendiamin.....	10
3. Aseton	12
4. Katalis Zeolit.....	13
5. Reaksi Kondensasi antara 1,2-fenilendiamin dengan Aseton....	17
6. Reaksi Tanpa Pelarut.....	19
7. Pemakaian Ulang Katalis Zeolit	20
B. Kerangka Pemikiran	21
C. Hipotesis	24
BAB III. METODOLOGI PENELITIAN	25
A. Metode Penelitian	25
B. Tempat dan Waktu Penelitian.....	25
C. Alat dan Bahan.....	25

1. Alat	25
2. Bahan	26
D. Prosedur Penelitian	26
1. Perlakuan Zeolit Alam (<i>Pre-treatment</i>)	26
2. Reaksi Kondensasi antara 1,2-fenilendiamin dan Aseton dengan Katalis NH ₄ -ZA	27
3. Uji Pemakaian Ulang Katalis NH ₄ -ZA dalam Sintesis 2,2,4-trimetil-2,3-dihidro-1H-1,5-benzodiazepin	27
E. Teknik Analisis Data	28
1. <i>X-ray Diffraction</i> (XRD)	28
2. <i>X-ray Fluorescence</i> (XRF)	28
3. <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (FTIR)	28
a. Zeolit	29
b. Senyawa 2,2,4-trimetil-2,3-dihidro-1H-1,5-benzodiazepin	29
4. <i>Proton Nuclear Magnetic Resonance</i> (¹ H NMR)	29
a. 2,2,4-trimetil-2,3-dihidro-1H-1,5-benzodiazepin	29
BAB IV HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN	30
A. Perlakuan Zeolit Alam serta Karakterisasi zeolit alam dan NH ₄ -ZA	30
B. Reaksi Kondensasi tanpa Pelarut antara 1,2-fenilendiamin dan Aseton dengan Katalis NH ₄ -ZA	34
C. Uji Pemakaian Ulang Katalis NH ₄ -ZA dalam Sintesis 2,2,4-trimetil-2,3-dihidro-1H-1,5-benzodiazepin	39
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	41
A. Kesimpulan	41
B. Saran	41
DAFTAR PUSTAKA	42
LAMPIRAN	49

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1. Struktur dasar benzodiazepin	9
Gambar 2. Reaksi sintesis turunan 1,5-benzodiazepin.....	10
Gambar 3. Struktur 1,2-fenilendiamin	11
Gambar 4. Struktur aseton.....	12
Gambar 5. Mekanisme umum kerja katalis dalam reaksi	13
Gambar 6. Bangun dasar zeolit	15

Gambar 7. Struktur rangka zeolit	15
Gambar 8. Mekanisme reaksi pembentukan senyawa turunan 1,5-benzodiazepin dengan katalis zeolit HY	18
Gambar 9. Usulan mekanisme reaksi sintesis 2,2,4-trimetil- 2,3-dihidro-1H-1,5-benzodiazepin dengan katalis NH ₄ -ZA	22
Gambar 10. Pola difraktogram zeolit alam, NH ₄ -ZA dan standar mordenit....	31
Gambar 11. Spektra FTIR zeolit alam dan NH ₄ -ZA	33
Gambar 12. Spektra FTIR 1,2-fenilendiamin dan produk 2	36
Gambar 13. Spektra ¹ H NMR senyawa produk 2	38

DAFTAR TABEL

Tabel 1. Perbedaan katalis homogen dan heterogen	14
Tabel 2. Kandungan logam dalam zeolit alam dan NH ₄ -ZA	32
Tabel 3. Sifat senyawa produk dalam variasi rasio berat katalis	35
Tabel 4. Daftar bilangan gelombang dan indikasi gugus fungsi dari senyawa produk 2 dan senyawa 2,2,4-trimetil-2,3-dihidro-1H- 1,5-benzodiazepin berdasarkan referensi Tajbakhsh <i>et al.</i> (2006) dan	

Odame <i>et al.</i> (2013)	37
Tabel 5. Data spektrum ^1H NMR produk 2 dan senyawa 2,2,4-trimetil-2,3-dihidro-1H-1,5-benzodiazepin berdasarkan referensi Tajbakhsh <i>et al.</i> (2006) dan Odame <i>et al.</i> (2013)	38
Tabel 6. Hasil uji pemakaian ulang katalis $\text{NH}_4\text{-ZA}$ dalam sintesis 2,2,4-trimetil-2,3-dihidro-1H-1,5-benzodiazepin.	40

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Pembuatan larutan HCl 6 N	52
Lampiran 2. Pembuatan larutan NH_4Cl 1 N.....	53
Lampiran 3. Perhitungan rasio Si/Al $\text{NH}_4\text{-ZA}$	54
Lampiran 4. Perhitungan konversi berat katalis dari g ke % (b/b).....	55
Lampiran 5. Perhitungan rendemen 2,2,4-trimetil-2,3-dihidro-1H-1,5-benzodiazepin	56

Lampiran 6. Kondisi alat	58
Lampiran 7. Standar mordenit	59
Lampiran 8. Hasil uji XRF pada zeolit alam dan NH ₄ -ZA	60

DAFTAR SINGKATAN

FTIR	: <i>Fourier Transform Infra Red</i>
¹ H NMR	: <i>Proton Nuclear Magnetic Resonance</i>
IUPAC	: <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
KLT	: Kromatografi Lapis Tipis
MPA	: <i>Melting Point Apparatus</i>

XRD	:	<i>X-ray Diffraction</i>	
XRF	:	<i>X-ray Fluorescence</i>	
NH ₄ -ZA	:	NH ₄ -Zeolit	Alam

